

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

This Page Blank (uspto)


 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:C07D 261/08, 417/10, 413/10, A01N
43/80

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/26192

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

29. August 1996 (29.08.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00592

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Februar 1996 (13.02.96)

(30) Prioritätsdaten:

195 06 573.5

24. Februar 1995 (24.02.95)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VON DEYN, Wolfgang
[DE/DE]; Lüderitzstrasse 4, D-67434 Neustadt (DE).
HILL, Regina, Luise [DE/DE]; Ziegelofenweg 40, D-67346
Speyer (DE). KARDORFF, Uwe [DE/DE]; D 3.4, D-68159
Mannheim (DE). ENGEL, Stefan [DE/DE]; Friedrich-
Ebert-Strasse 13, D-65510 Idstein (DE). OTTEN, Martina
[DE/DE]; Gunterstrasse 28, D-67069 Ludwigshafen (DE).
VOSSEN, Marcus [DE/DE]; Wilhelm-Wundt-Strasse
7, D-68199 Mannheim (DE). PLATH, Peter [DE/DE];
Hans-Balcke-Strasse 13, D-67227 Frankenthal (DE).
RANG, Harald [DE/DE]; Ziegeleistrasse 7, D-67122
Altrip (DE). HARREUS, Albrecht [DE/DE]; Beuthener
Strasse 10, D-67063 Ludwigshafen (DE). RÖHL, Franz
[DE/DE]; Sebastian-Kneipp-Strasse 17, D-67105 Schif-ferstadt (DE). WALTER, Helmut [DE/DE]; Grünstadter
Strasse 82, D-67283 Obrigheim (DE). WESTPHALEN,
Karl-Otto [DE/DE]; Mausbergweg 58, D-67346 Speyer
(DE). MISSLITZ, Ulf [DE/DE]; Am Herzel 40, D-67433
Neustadt (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT;
D-67056 Ludwigshafen (DE).(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, EE, FI, GE,
HU, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, SG, SK, TR, UA,
US, UZ, VN, eurasisches Patent (AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR,
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

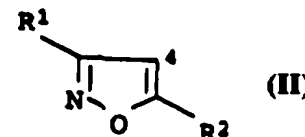
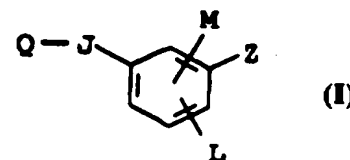
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: ISOXAZOLYL-BENZOYL DERIVATIVES

(54) Bezeichnung: ISOXAZOLYL-BENZOYLDERIVATE

(57) Abstract

The invention concerns isoxazol-4-yl-benzoyl derivatives of formula (I) in which the substituents have the following meanings: L and M represent hydrogen, C₁-C₆ alkyl, C₂-C₆ alkenyl, C₂-C₆ alkynyl, C₁-C₄ alkoxy (these groups being optionally substituted by one to five halogen atoms or C₁-C₄ alkoxy), halogen, cyano, nitro, a -(Y)_n-S(O)_mR⁷ or -(Y)_n-CO-R⁸ group; Z represents a five to six-membered heterocyclic saturated or unsaturated group which contains one to three heteroatoms selected from the group comprising oxygen, sulphur or nitrogen and can optionally be substituted by halogen, cyano, nitro, an -CO-R⁸ group, C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkyl halide, C₃-C₈ cycloalkyl, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ alkoxy halide, C₁-C₄ alkyl thio, C₁-C₄ alkyl thio halide, di-C₁-C₄ alkyl amino, phenyl optionally substituted by halogen, cyano, nitro, C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkyl halide, or an oxo group which can be present in the tautomeric form as a hydroxy group, is substituted or, together with a condensation-bound phenyl ring which is optionally substituted by halogen, cyano, nitro, C₁-C₄ alkyl or C₁-C₄ alkyl halide, with a condensation-bound carbocycle or with a condensation-bound second heterocycle which can optionally be substituted by halogen, cyano, nitro, C₁-C₄ alkyl, di-C₁-C₄ alkyl amino, C₁-C₄ alkoxy, C₁-C₄ alkoxy halide, or a C₁-C₄ alkyl halide, form a bicyclic system; Y represents O or NR⁹; n is 0 or 1; m is 0, 1 or 2; R⁷ represents C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkyl halide or NR⁹R¹⁰; R⁸ represents C₁-C₄ alkyl, C₁-C₄ alkyl halide, C₁-C₄ alkoxy or NR⁹R¹⁰; R⁹ represents hydrogen or C₁-C₄ alkyl; R¹⁰ represents C₁-C₄ alkyl; Q represents an isoxazole ring connected at position 4 and of formula (II) in which R¹ represents hydrogen or -CO₂R³, R² represents hydrogen, C₁-C₄ alkyl or C₃-C₆ cycloalkyl which can optionally be substituted by one or more halogen atoms or C₁-C₄ alkyl, R³ representing a C₁-C₄ alkyl; J represents a carbonyl group CO or a -CHR⁴ group, R⁴ representing an OH group, a hydroxyl group optionally acylated with C₂-C₄ acyl, or a chlorine atom. The invention also concerns salts of compounds of formula (I) usually utilized in agriculture.



(57) Zusammenfassung

Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel (I), in der die Substituenten folgende Bedeutung haben: L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸; Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyan, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet; Y O, NR⁹; n null oder eins; m null, eins oder zwei; R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰; R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰; R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl; R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl; Q ein in Stellung 4 verknüpfter Isoxazolring der Formel (II), in welcher R¹ für Wasserstoff oder -CO₂R³; R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und R³ für C₁-C₄-Alkyl steht; J ein Carbonylrest CO oder ein Rest -CHR⁴; R⁴ eine OH-Gruppe, eine ggf. mit C₂-C₄-Acyl acylierte Hydroxylgruppe oder ein Chloratom bedeutet; sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen (I).

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Isoxazolyyl-benzoylderivate

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Isoxazolyyl-benzoylderivate mit herbizider Wirkung, Verfahren zur Herstellung der Isoxazolyyl-benzoylderivate, Mittel welche diese enthalten sowie die Verwendung dieser Derivate oder sie enthaltender Mittel zur Unkrautbekämpfung.

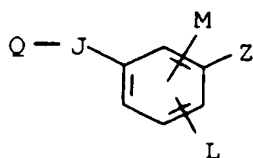
Aus der Literatur sind herbizidwirksame Isoxazolyyl-benzoylderivate bekannt, beispielsweise aus EP 609797.

15 Die herbiziden Eigenschaften der bekannten Verbindungen sowie die Verträglichkeit gegenüber Kulturpflanzen können jedoch nur bedingt befriedigen.

Die Aufgabe bestand darin neue Isoxazolyyl-benzoylderivate mit verbesserten Eigenschaften zu finden.

Es wurden nun neue Isoxazolyyl-benzoylderivate der Formel I gefunden

25



I

30 in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸

35

Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vor-

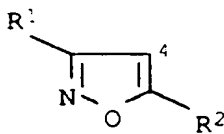
40

45

2

- liegen kann, substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet.
- 5**
- 10** Y O, NR⁹
 n null oder eins
 m null, eins oder zwei
 R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰
 R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰
15 R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl
 R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl
 Q ein in Stellung 4 verknüpfter Isoxazolring der Formel II

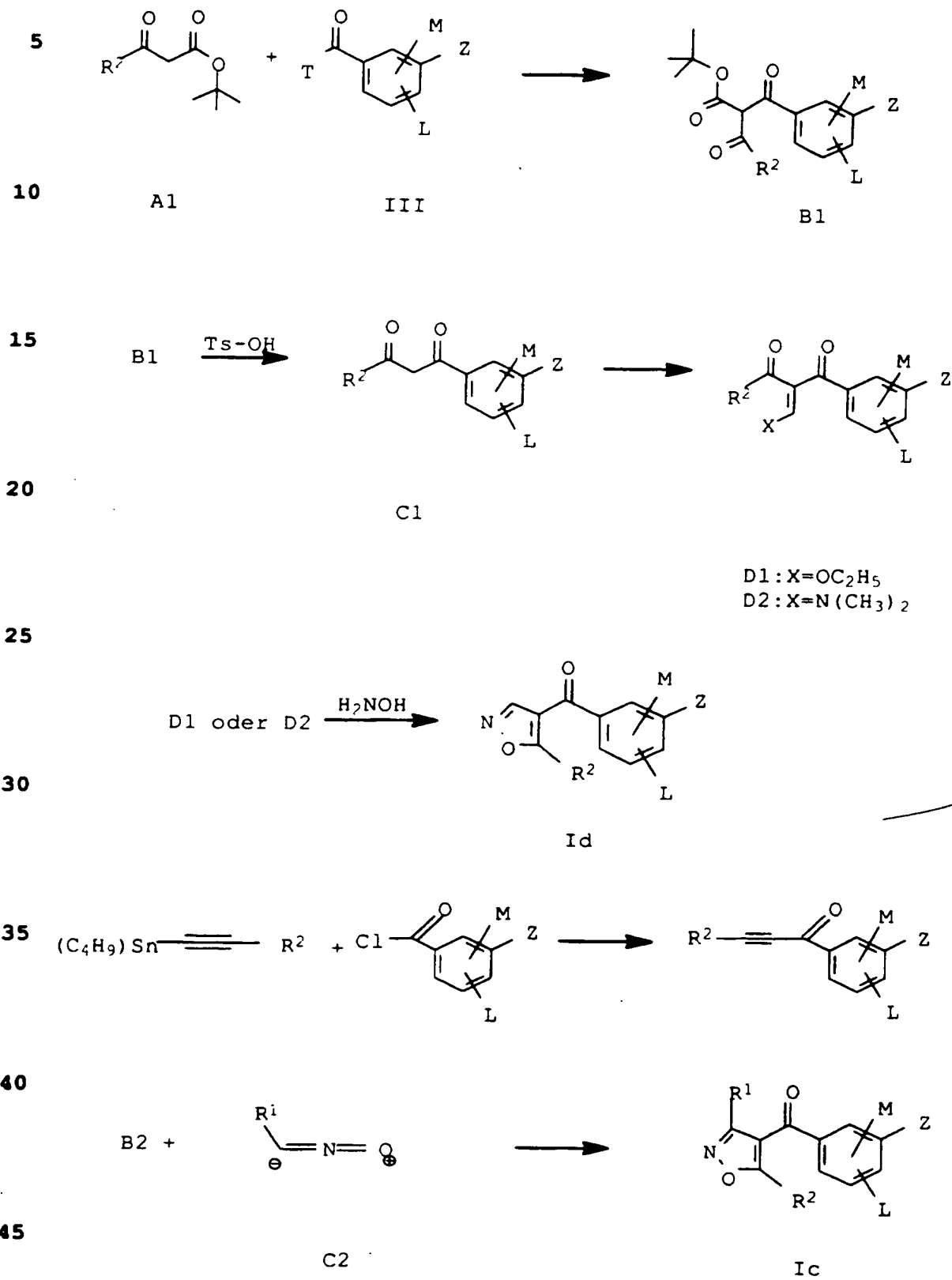
20



II

- in welcher
- 25** R¹ für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder -CO₂R³
 R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und
 R³ für C₁-C₄-Alkyl steht;
- 30** J ein Carbonylrest CO oder ein Rest -CHR⁴;
 R⁴ eine OH-Gruppe, eine ggf. mit C₂-C₄-Acyl acylierte Hydroxylgruppe oder ein Chloratom bedeutet;
 sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.
- 35** Verbindungen der Formel I mit R¹ = H erhält man dadurch, daß man die an sich bekannten β-Ketoester der Formel A1 [Y. Oikawa et al., JOC **43**, 2087 (1978)] mit einem Benzoessäurederivat der Formel III (T = Cl) zu einem Ester der Formel B1 acyliert, dieses durch Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäure in Toluol in ein
- 40** 1,3-Diketon der Formel C1 überführt, danach das 1,3-Diketon C1 entweder mit Orthoameisensäuretriethylester in einen Enolether D1 oder mit Dimethylformamid-dimethylacetal in ein Enamin D2 überführt und D1 oder D2 mit Hydroxylamin zum Isoxazolyl-benzoylderivat der Formel I.a umgesetzt. Die Reaktionssequenz ist im nachfolgenden Formelschema zusammengefaßt:
- 45**

Schema 1



Benzoessäurederivate der Formel III lassen sich folgendermaßen herstellen:

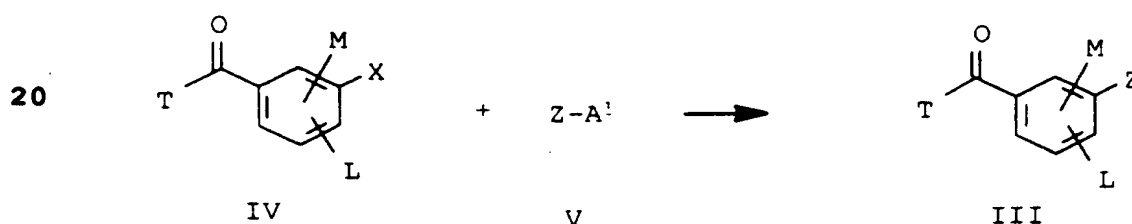
- 5 Benzoylhalogenide wie beispielsweise Benzoylchloride der Formel III (T = Cl) werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der Benzoessäuren der Formel III (T = OH) mit Thionylchlorid hergestellt.

- 10 Die Benzoessäuren der Formel III (T = OH) können in bekannter Weise durch saure oder basische Hydrolyse aus den entsprechenden Estern der Formel III (T = C₁-C₄-Alkoxy) hergestellt werden.

- Die Zwischenprodukte der Formel III lassen sich z.B. gemäß Schema 2

15

Schema 2



- 25 T C₁-C₄-Alkoxy,
 X Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F
 A¹ Sn(C₁-C₄-Alkyl)₃, B(OH)₂, ZnHal, wobei Hal für Cl oder Br steht
 L, M, Z wie oben definiert.

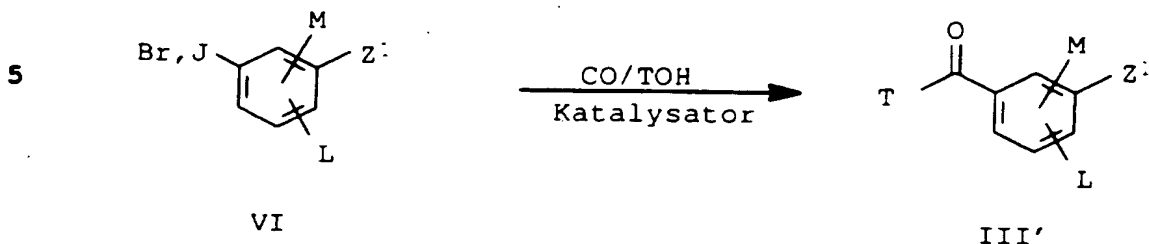
30

- Danach lassen sich die Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonate IV in an sich bekannter Weise mit Heteroarylstannaten (Stille-Kupplungen), Heteroaryl-Borverbindungen (Suzuki-Kupplungen) oder Heteroaryl-Zinkverbindungen (Negishi-Reaktion) V (vgl. z.B. Synthesis 1987, 51-53, Synthesis 1992, 413) in Gegenwart eines
- 35 Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base zu den neuen Verbindungen der allgemeinen Formel III umsetzen.

- 40 Die Benzoessäurederivate der Formel III können auch erhalten werden, indem man entsprechende brom- oder iods substituierte Verbindungen der Formel VI

45

Schema 3

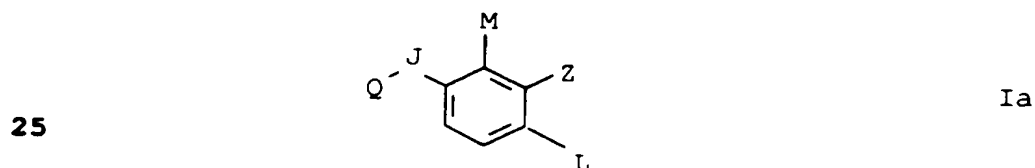


10

Z¹ Z oder CN
T¹ OH, C₁-C₄-Alkoxy

in der L und M die obengenannte Bedeutung haben, in Gegenwart
15 eines Palladium-, Nickel-, Cobalt- oder Rhodium-Übergangsmetall-
katalysators und einer Base mit Kohlenmonoxid und Wasser unter
erhöhtem Druck umgesetzt.

Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind
20 Isoxazol-4-ylbenzoylderivate der Formel Ia



in der

30 L für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy,
C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy,
C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro
oder Cyano und

M für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkinyl,
35 C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl,
C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl-
sulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano steht und
Q, J und

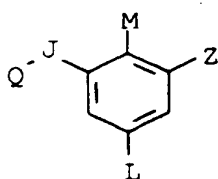
Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

40

Bevorzugt sind auch Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel Ib

45

6



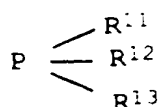
Ib

5

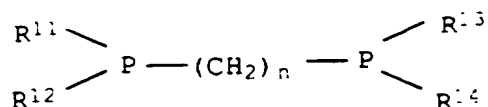
in der

- 10 L und M für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano stehen und Q, J und Z die oben angegebenen Bedeutungen haben.

- 15 Die Katalysatoren Nickel, Cobalt, Rhodium und insbesondere Palladium können metallisch oder in Form üblicher Salze wie in Form von Halogenverbindungen, z.B. PdCl₂, RhCl₃·H₂O, Acetaten, z.B. Pd(OAc)₂, Cyaniden usw. in den bekannten Wertigkeitsstufen vorliegen. Ferner können Metallkomplexe mit tertiären Phosphinen, 20 Metallalkylcarbonyle, Metallcarbonyle, z.B. CO₂(CO)₈, Ni(CO)₄, Metallcarbonyl-Komplexe mit tertiären Phosphinen, z.B. (PPh₃)₂Ni(CO)₂, oder mit tertiären Phosphinen komplexierte Übergangsmetallsalze vorliegen. Die letztgenannte Ausführungsform ist insbesondere im Fall von Palladium als Katalysator bevorzugt. 25 Dabei ist die Art der Phosphinliganden breit variabel. Beispielsweise lassen sie sich durch folgende Formeln wiedergeben:



oder



30

- wobei n die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 bedeutet und die Reste R¹¹ bis R¹⁴ für niedermolekulares Alkyl, z.B. C₁-C₆-Alkyl, Aryl, C₁-C₄-Alkylaryl, z.B. Benzyl, Phenethyl oder Aryloxy stehen. Aryl ist z.B. Naphthyl, Anthryl und vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Phenyl, wobei man hinsichtlich der Substituenten nur 35 auf deren Inertheit gegenüber der Carboxylierungsreaktion zu achten hat, ansonsten können sie breit variiert werden und umfassen alle inerten C-organischen Reste wie C₁-C₆-Alkylreste, z.B. Methyl, Carboxylreste wie COOH, COOM (M ist z.B. ein Alkali-, 40 Erdalkalimetall oder Ammoniumsalz), oder C-organische Reste über Sauerstoff gebunden wie C₁-C₆-Alkoxyreste.

Die Herstellung der Phosphinkomplexe kann in an sich bekannter Weise, z.B. wie in den eingangs genannten Dokumenten beschrieben,

- 45 erfolgen. Beispielsweise geht man von üblichen kommerziell erwerblichen Metallsalzen wie PdCl₂ oder Pd(OCOCH₃)₂ aus und

7

fügt das Phosphin z.B. $P(C_6H_5)_3$, $P(n-C_4H_9)_3$, $PCH_3(C_6H_5)_2$, 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan hinzu.

Die Menge an Phosphin, bezogen auf das Übergangsmetall, beträgt
5 üblicherweise 0 bis 20, insbesondere 0,1 bis 10 Moläquivalente, besonders bevorzugt 1 bis 5 Moläquivalente.

Die Menge an Übergangsmetall ist nicht kritisch. Natürlich wird man aus Kostengründen eher eine geringe Menge, z.B. von 0,1 bis
10 10 Mol.-%, insbesondere 1 bis 5 Mol.-%, bezogen auf den Ausgangsstoff II bzw. III verwenden.

Zur Herstellung der Benzoessäuren III ($T = OH$) führt man die Umsetzung mit Kohlenmonoxid und mindestens äquimolaren Mengen
15 an Wasser, bezogen auf die Ausgangsstoffe VI durch. Der Reaktionspartner Wasser kann gleichzeitig auch als Lösungsmittel dienen, d.h. die maximale Menge ist nicht kritisch.

Es kann aber auch je nach Art der Ausgangsstoffe und der ver-
20 wendeten Katalysatoren von Vorteil sein, anstelle des Reaktionspartners ein anderes inertes Lösungsmittel oder die für die Carboxylierung verwendete Base als Lösungsmittel zu verwenden.

Als inerte Lösungsmittel kommen für Carboxylierungsreaktionen
25 übliche Lösungsmittel wie Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylol, Hexan, Pentan, Cyclohexan, Ether z.B. Methyl-tert.butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Dimethoxyethan, substituierte Amide wie Dimethylformamid, persubstituierte Harnstoffe wie Tetra- C_1 - C_4 -alkylharnstoffe oder Nitrile wie Benzonitril
30 oder Acetonitril in Betracht.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens verwendet man einen der Reaktionspartner, insbesondere die Base, im Überschuß, so daß kein zusätzliches Lösungsmittel erforderlich ist.
35

Für das Verfahren geeignete Basen sind alle inerten Basen, die den bei der Umsetzung freiwerdenden Jodwasserstoff bzw. Bromwasserstoff zu binden vermögen. Beispielsweise sind hier tertiäre Amine wie tert.-Alkylamine, z.B. Trialkylamine wie Triethylamin,
40 cyclische Amine wie N-Methylpiperidin oder N,N'-Dimethylpiperazin, Pyridin, Alkali- oder -hydrogencarbonate, oder tetraalkylsubstituierte Harnstoffderivate wie Tetra- C_1 - C_4 -alkylharnstoff, z.B. Tetramethylharnstoff, zu nennen.

Die Menge an Base ist nicht kritisch, üblicherweise werden 1 bis
45 10, insbesondere 1 bis 5 Mol verwendet. Bei gleichzeitiger Verwendung der Base als Lösungsmittel, wird die Menge in der Regel

8

so bemessen, daß die Reaktionspartner gelöst sind, wobei man aus Praktikabilitätsgründen unnötig hohe Überschüsse vermeidet, um Kosten zu sparen, kleine Reaktionsgefäße einsetzen zu können und den Reaktionspartnern maximalen Kontakt zu gewährleisten.

5

Während der Umsetzung wird der Kohlenmonoxiddruck so eingestellt, daß immer ein Überschuß an CO, bezogen auf VI vorliegt. Vorzugsweise liegt der Kohlenmonoxiddruck bei Raumtemperatur bei 1 bis 250 bar, insbesondere 5 bis 150 bar CO.

10

Die Carbonylierung wird in der Regel bei Temperaturen von 20 bis 250°C, insbesondere bei 30 bis 150°C kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt. Bei diskontinuierlichem Betrieb wird zweckmäßigerweise zur Aufrechterhaltung eines konstanten Druckes

15 kontinuierlich Kohlenmonoxid auf das Umsetzungsgemisch aufgebracht.

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Arylhalogenverbindungen VI sind bekannt oder können leicht durch geeignete Kombination be-

20 kannter Synthesen hergestellt werden.

Beispielsweise können die Halogenverbindungen VI durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden, die ihrerseits durch Reduktion von geeigneten Nitroverbindungen (vgl. z.B.

25 für VI mit $Z = \text{CN}$: Liebigs Ann. Chem. 1980, 768-778) synthetisiert werden. Die Arylbromide VI können außerdem durch direkte Bromierung geeigneter Ausgangsverbindungen erhalten werden [vgl. z.B. Monatsh. Chem. 99, 815-822 (1968)].

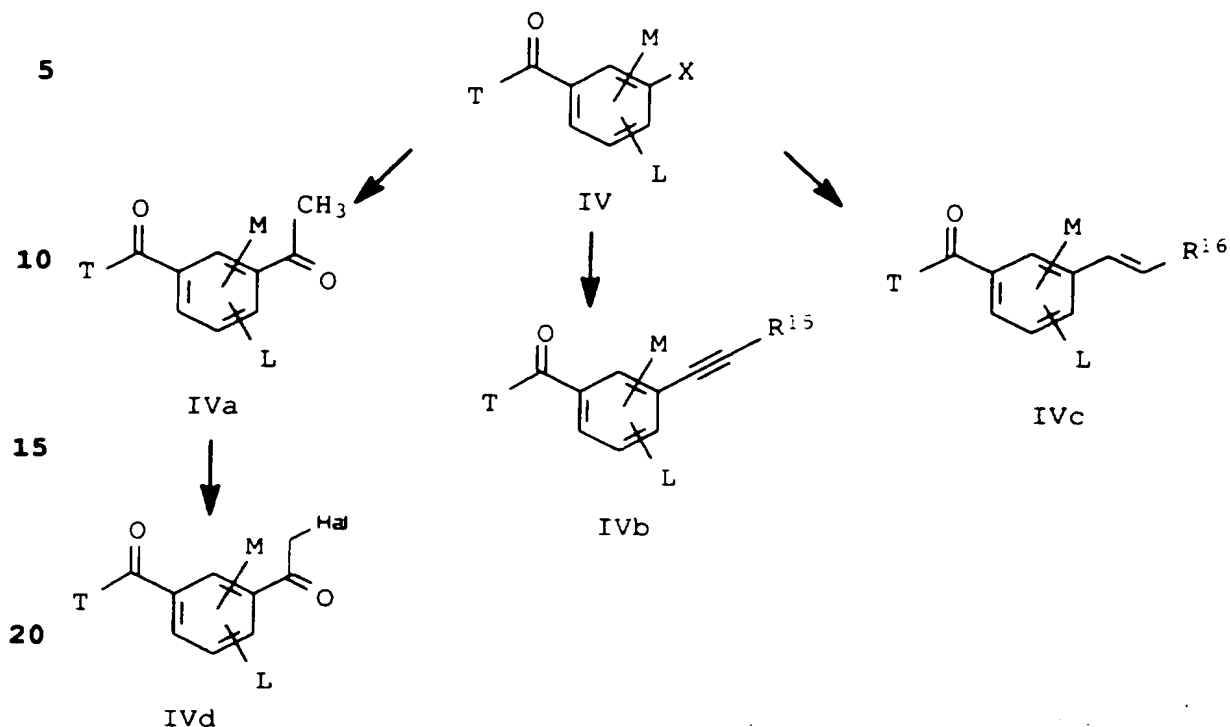
30

35

40

45

Schema 4



- T C₁-C₄-Alkoxy
 25 X Cl, Br, J, -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂F
 L, M, Z wie oben definiert
 R¹⁵ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, ggf. subst. Phenyl oder Trimethylsilyl,
 R¹⁶ Wasserstoff, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl oder
 30 ggf. subst. Phenyl.

Ausgehend von den Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV lassen sich in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators und gegebenenfalls einer Base Arylmethylketone IVa nach literaturbekannten Verfahren durch Umsetzung mit Vinylalkylethern und anschließende Hydrolyse herstellen [vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 32, 1753-1756 (1991)].

Die ethinylierten Aromaten IVb können in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV mit substituierten Acetylenen in Gegenwart eines Palladium- oder Nickel-Übergangsmetallkatalysators hergestellt werden (z.B. Heterocycles, 24, 31-32 (1986)). Derivate IVb mit R¹⁵= H erhält man zweckmäßigerweise aus den Silylverbindungen IVb, R¹⁵=
 45 -Si(CH₃)₃ [J.Org.Chem. 46, 2280-2286 (1981)].

10

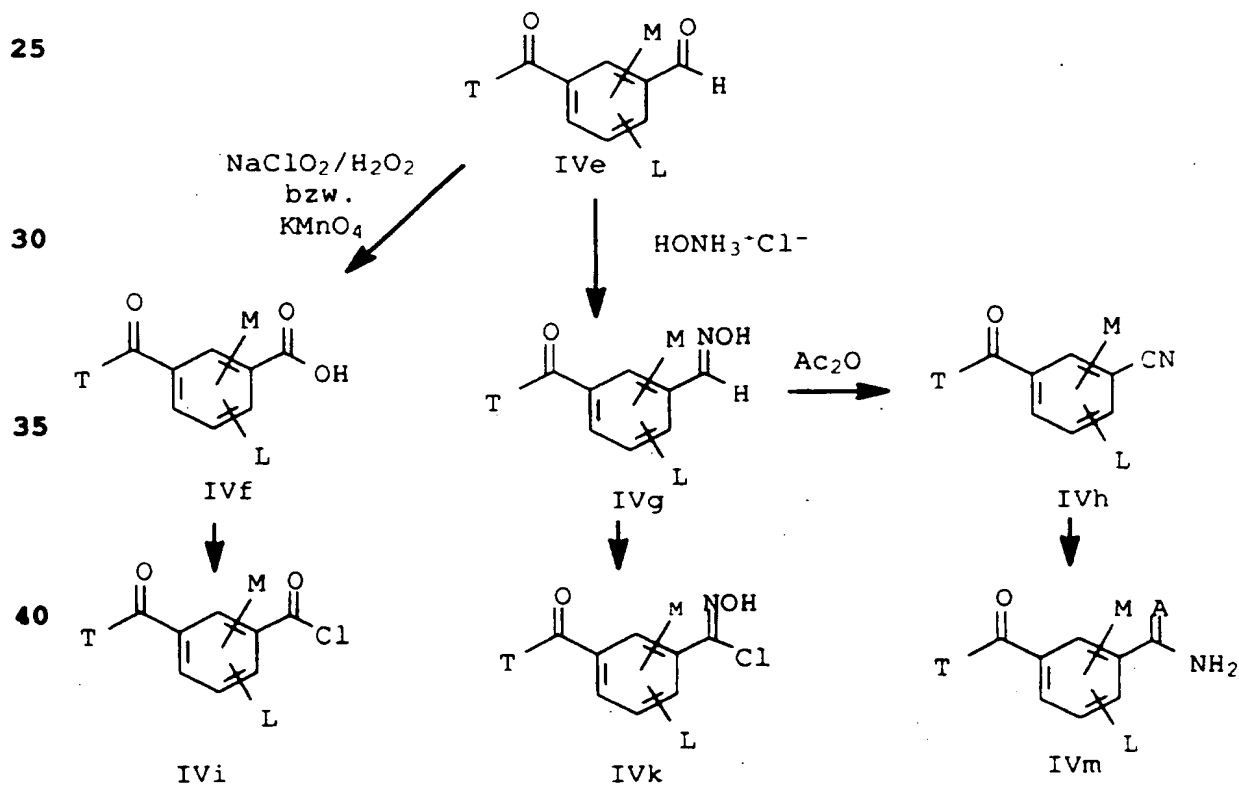
Durch Heck-Reaktion von Arylhalogenverbindungen oder Arylsulfonaten IV mit Olefinen in Gegenwart eines Palladiumkatalysators werden die Arylalkene IVc erhalten (vgl. z.B. Heck, Palladium Reagents in Organic Synthesis, Academic Pres, London 1985 bzw. Synthesis 1993, 735-762).

Die als Ausgangsverbindungen benutzten Benzoylderivate IV sind bekannt [vgl. z.B. Coll. Czech. Chem. Commn. 40, 3009-3019 (1975)] oder können leicht durch geeignete Kombination bekannter Synthesen hergestellt werden.

Beispielsweise können die Sulfonate IV ($X = -OS(O)_2CF_3$, $-OS(O)_2F$) aus den entsprechenden Phenolen, die ihrerseits bekannt sind (vgl. z.B. EP 195247) oder nach bekannten Methoden hergestellt werden können, erhalten werden (vgl. z.B. Synthesis 1993, 735-762).

Die Halogenverbindungen IV ($X = Cl$, Br oder I) können beispielsweise durch Sandmeyer-Reaktion aus entsprechenden Anilinen erhalten werden.

Schema 5



A S, NH oder NOH

11

T, ist C₁-C₄-Alkoxy und L, M wie oben definiert.

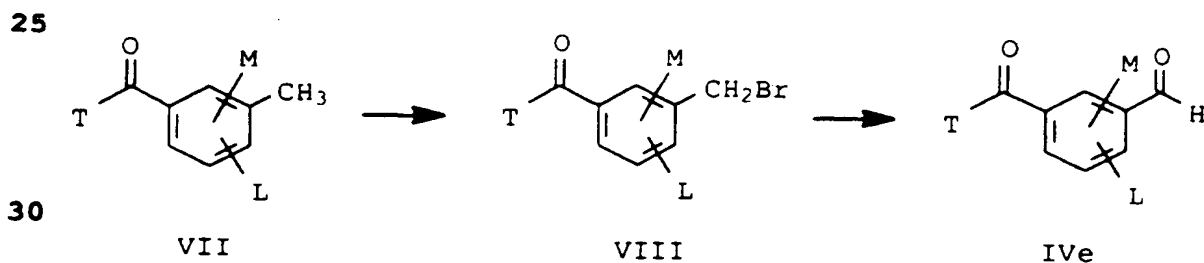
Isophthalsäurederivate IVf können aus den Aldehyden IVe nach bekannten Verfahren hergestellt werden [s. J. March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 629ff, Wiley-Interscience Publication (1985)].

Die Oxime IVg erhält man vorteilhaft dadurch, daß man in an sich bekannter Weise Aldehyde IVe mit Hydroxylamin umsetzt [s. J. March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 805-806, Wiley-Interscience Publication (1985)].

Die Umwandlung der Oxime IVg in Nitrile IVh kann ebenfalls nach an sich bekannten Verfahren erfolgen [s. J. March Advanced Organic Chemistry 3. Aufl., S. 931-932, Wiley-Interscience Publication (1985)].

Die als Ausgangsverbindungen benötigten Aldehyde IVe sind bekannt oder nach bekannten Methoden herstellbar. Beispielsweise können sie gemäß Schema 6 aus den Methylverbindungen VII synthetisiert werden.

Schema 6



Die Reste T, M und L haben die unter Schema 5 genannte Bedeutung. Die Methylverbindungen VII können nach allgemein bekannten Methoden, beispielsweise mit N-Bromsuccinimid oder 1,3-Dibrom-5,5-dimethylhydantoin, zu den Benzylbromiden VIII umgesetzt werden. Die Umsetzung von Benzylbromiden zu Benzaldehyden IVe ist ebenfalls literaturbekannt [vgl. Synth. Commun. 22 1967-1971 (1992)].

40 Die Vorprodukte IVa bis IVh eignen sich zum Aufbau heterocyclischer Zwischenprodukte III.

Beispielsweise können aus den Acetophenonen IVa über die halogenierte Zwischenstufe IVd 5-Oxazolyl-[vgl. z.B. J. Heterocyclic Chem., 28, 17-28 (1991)] oder 4-Thiazolyl-derivate [vgl.

12

z.B. Metzger, *Thiazoles in: The Chemistry of heterocyclic compounds*, Vol.34 S. 175ff (1976)] erhalten werden.

Die Acetylene IVb bzw. die Alkene IVc eignen sich zum Aufbau von
5 4-Isoxazolyl-, 5-Isoxazolyl-, 4,5-Dihydroisoxazol-4-yl-, 4,5-Dihydroisoxazol-5-yl-derivaten [vgl. z.B. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

Aus den Benzoessäuren IVf bzw. den daraus nach Standardverfahren
10 erhältlichen Säurechloriden IVi können beispielsweise nach literaturbekannten Verfahren 2-Oxazolyl-, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl-, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 17-28 (1991)] oder 2-Pyrrolyl-derivate [vgl. z.B. *Heterocycles* 26, 3141-3151 (1987)] hergestellt werden.

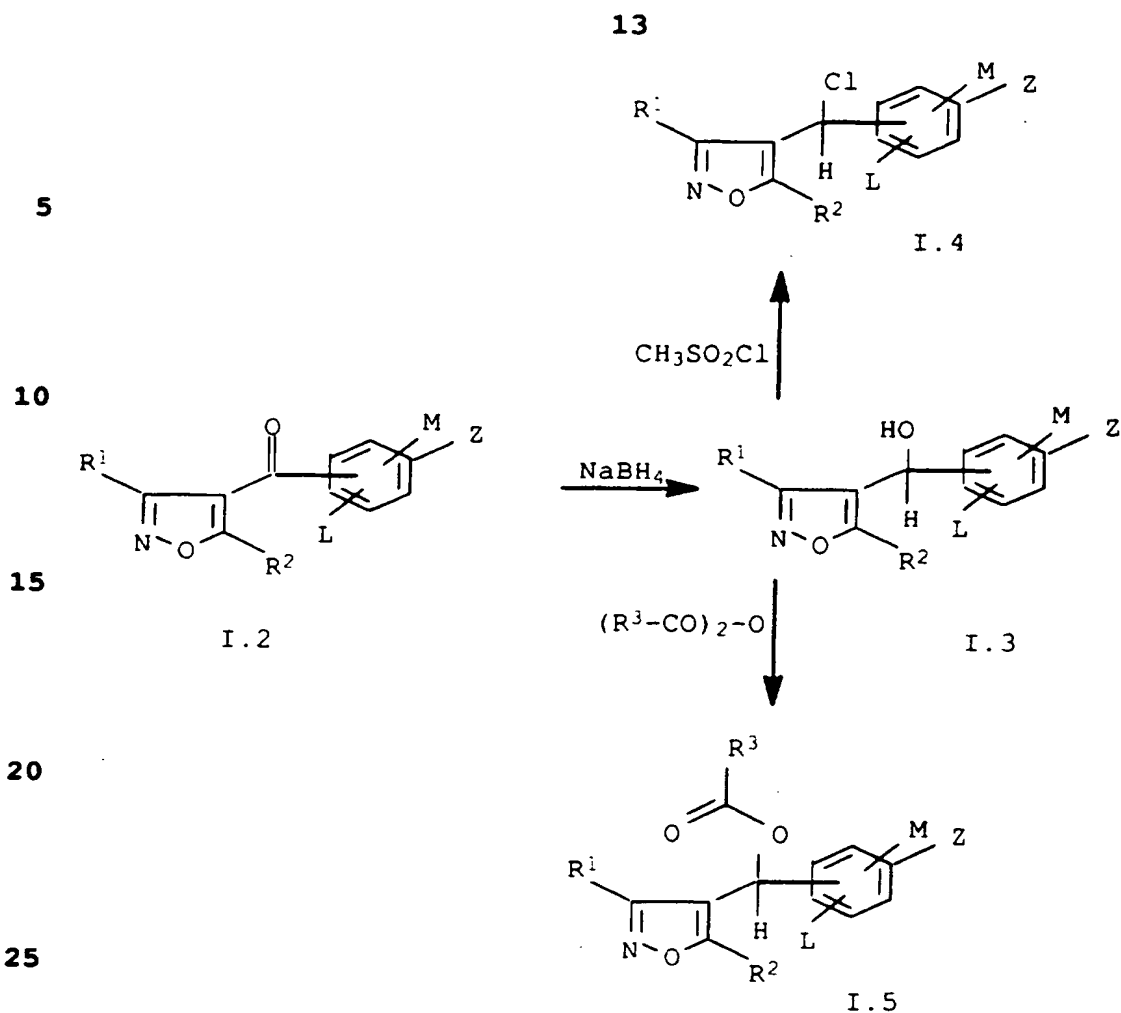
15 1,2,4-Triazol-3-yl-derivate sind aus Benzonitrilen IVh nach bekannten Methoden [vgl. z.B. *J. Chem. Soc.* 3461-3464 (1954)] herzustellen.

20 Die Benzonitrile IVh können über die Zwischenstufe der Thioamide, Amidoxime oder Amdine IVm in 1,2,4-Oxadiazol-3-yl- [vgl. z.B. *J. Heterocyclic Chem.*, 28, 17-28 (1991)] 2-Thiazolyl-, 4,5-Dihydrothiazol-2-yl- oder 5,6-Dihydro-4-H-1,3-thiazin-2-yl-derivate [vgl. z.B. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4.

25 Aufl., Bd. E5, S. 1268ff (1985)] umgewandelt werden. Aus den Thioamiden IVm (A=S) sind nach literaturbekannten Verfahren auch 1,2,4-Thiadiazol-5-yl-derivate [vgl. z.B. *J. Org. Chem.* 45 3750-3753 (1980)] oder 1,3,4-Thiadiazol-2-yl-derivate [vgl. z.B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* 1987-1991 (1982)] erhältlich.

30 Die Umwandlung von Oximen IVg in 3-Isoxazolyl-derivate kann in an sich bekannter Weise über die Zwischenstufe der Hydroxamsäurechloride IVk erfolgen [vgl. z.B. Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. X/3, S. 843ff (1965)].

35 Die Verbindungen I mit $J = -CHR^4$ können aus den Verbindungen der Formel Ib mit $J = CO$ dadurch erhalten werden, daß man sie mit Natriumborhydrid zu Carbinolen der Formel I.3 reduziert, und diese entweder mit Methansulfonsäurechlorid zu Chloriden der
40 Formel I.4 umsetzt oder mit C_2 - C_4 -Carbonsäureanhydriden zu Estern der Formel I.5 acyliert.



Im Hinblick auf die bestimmungsgemäße Verwendung der Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der allgemeinen Formel I kommen als Substituenten folgende Reste in Betracht:

L, M Wasserstoff,

C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl,

insbesondere Methyl, Ethyl, 1-Methylethyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl und 1,1-Dimethylpropyl;

14

- C₂-C₆-Alkenyl wie 2-Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, 1-Methyl-2-propenyl, 2-Methyl-2-propenyl, 2-Pentenyl, 3-Pentenyl, 4-Pentenyl, 3-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-2-butenyl, 2-Methyl-2-butenyl, 1-Methyl-3-butenyl, 2-Methyl-4-butenyl,
- 5 3-Methyl-3-butenyl, 1,1-Dimethyl-2-propenyl, 1,2-Dimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-2-propenyl, 2-Hexenyl, 3-Hexenyl, 4-Hexenyl, 5-Hexenyl, 1-Methyl-2-pentenyl, 2-Methyl-2-pentenyl, 3-Methyl-2-pentenyl, 4-Methyl-2-pentenyl, 1-Methyl-3-pentenyl, 2-Methyl-3-pentenyl, 3-Methyl-3-pentenyl, 4-Methyl-3-pentenyl,
- 10 1-Methyl-4-pentenyl, 2-Methyl-4-pentenyl, 3-Methyl-4-pentenyl, 4-Methyl-4-pentenyl, 1,1-Dimethyl-2-butenyl, 1,1-Dimethyl-3-butenyl, 1,2-Dimethyl-2-butenyl, 1,3-Dimethyl-3-butenyl, 2,2-Dimethyl-3-butenyl, 2,3-Dimethyl-2-butenyl, 2,3-Dimethyl-3-butenyl,
- 15 1-Ethyl-2-butenyl, 1-Ethyl-3-butenyl, 2-Ethyl-2-butenyl, 2-Ethyl-3-butenyl, 1,1,2-Trimethyl-2-propenyl, 1-Ethyl-1-methyl-2-propenyl und Ethyl-2-methyl-2-propenyl,

insbesondere 1-Methyl-2-propenyl, 1-Methyl-2-butenyl,

- 20 1,1-Dimethyl-2-propenyl und 1,1-Dimethyl-2-butenyl;

- C₂-C₆-Alkinyl wie Propargyl, 2-Butinyl, 3-Butinyl, 2-Pentinyl, 3-Pentinyl, 4-Pentinyl, 1-Methyl-3-butinyl, 2-Methyl-3-butinyl, 1-Methyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-2-propinyl, 1-Ethyl-2-propinyl,
- 25 2-Hexinyl, 3-Hexinyl, 4-Hexinyl, 5-Hexinyl, 1-Methyl-2-pentinyl, 1-Methyl-3-pentinyl, 1-Methyl-4-pentinyl, 3-Methyl-4-pentinyl, 4-Methyl-2-pentinyl, 1,1-Dimethyl-2-butinyl, 1,1-Dimethyl-3-butinyl, 1,2-Dimethyl-3-butinyl, 2,2-Dimethyl-3-butinyl, 1-Ethyl-2-butinyl, 1-Ethyl-3-butinyl,
- 30 2-Ethyl-3-butinyl und 1-Ethyl-1-methyl-2-propinyl;

C₁-C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, 1-Methylethoxy, n-Butoxy, 1-Methylpropoxy, 2-Methylpropoxy und 1,1-Dimethylethoxy,

- 35 insbesondere C₁-C₃-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy,

wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome wie Fluor, Chlor, Brom und Iod, vorzugsweise Fluor und Chlor oder C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt substituiert sein

- 40 können.

Die vorstehend definierte Gruppe $-(Y)_n-S(O)_mR^7$ steht beispielsweise für

15

C₁-C₄-Alkylthio wie Methylthio, Ethylthio, n-Propylthio, 1-Methylethylthio, n-Butylthio, 1-Methylpropylthio, 2-Methylpropylthio und 1,1-Dimethylethylthio, insbesondere Methylthio;

- 5 C₁-C₄-Alkylsulfinyl wie Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n-Propylsulfinyl, 1-Methylethylsulfinyl, n-Butylsulfinyl, 1-Methylpropylsulfinyl, 2-Methylpropylsulfinyl und 1,1-Dimethylethylsulfinyl, insbesondere Methylsulfinyl;
- 10 C₁-C₄-Alkylsulfonyl wie Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n-Propylsulfonyl, 1-Methylethylsulfonyl, n-Butylsulfonyl, 1-Methylpropylsulfonyl, 2-Methylpropylsulfonyl und 1,1-Dimethylethylsulfonyl, insbesondere Methylsulfonyl;
- 15 C₁-C₄-Alkoxysulfonyl wie Methoxysulfonyl, Ethoxysulfonyl, n-Propoxysulfonyl, 1-Methylethoxysulfonyl, n-Butoxysulfonyl, 1-Methylpropoxysulfonyl, 2-Methylpropoxysulfonyl und 1,1-Dimethylethoxysulfonyl, insbesondere Methoxysulfonyl;
- 20 N-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-n-Propylsulfamoyl, N-1-Methylethylsulfamoyl, N-n-Butylsulfamoyl, N-1-Methylpropylsulfamoyl, N-2-Methylpropylsulfamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, insbesondere N-Methylsulfamoyl;
- 25 N-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie N-Methylsulfinamoyl, N-Ethylsulfinamoyl, N-n-Propylsulfinamoyl, N-1-Methylethylsulfinamoyl, N-n-Butylsulfinamoyl, N-1-Methylpropylsulfinamoyl, N-2-Methylpropylsulfinamoyl und N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, insbesondere N-Methylsulfinamoyl;
- 30 Di-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie Dimethylsulfamoyl, Diethylsulfamoyl, Dipropylsulfamoyl, Dibutylsulfamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfamoyl, N-Methyl-N-propylsulfamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylsulfamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfamoyl, Di-1-Methylethylsulfamoyl,
- 35 N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylsulfamoyl; insbesondere Dimethylsulfamoyl;
- Di-C₁-C₄-Alkylsulfinamoyl wie Dimethylsulfinamoyl, Diethylsulfinamoyl, Dipropylsulfinamoyl, Dibutylsulfinamoyl, N-Methyl-N-ethylsulfinamoyl, N-Methyl-N-propylsulfinamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylsulfinamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylsulfinamoyl, Di-1-Methylethylsulfinamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylsulfinamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylsulfinamoyl; insbesondere Dimethylsulfinamoyl,

45

16

C₁-C₄-Alkylsulfinyloxy wie Methylsulfinyloxy, Ethylsulfinyloxy, n-Propylsulfinyloxy, 1-Methylethylsulfinyloxy, n-Butylsulfinyloxy, 1-Methylpropylsulfinyloxy, 2-Methylpropylsulfinyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfinyloxy, insbesondere Methylsulfinyloxy;

5

C₁-C₄-Alkylsulfonyloxy wie Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, n-Propylsulfonyloxy, 1-Methylethylsulfonyloxy, n-Butylsulfonyloxy, 1-Methylpropylsulfonyloxy, 2-Methylpropylsulfonyloxy und 1,1-Dimethylethylsulfonyloxy, insbesondere Methylsulfonyloxy;

10

C₁-C₄-Alkylsulfinylamino wie Methylsulfinylamino, Ethylsulfinylamino, n-Propylsulfinylamino, 1-Methylethylsulfinylamino, n-Butylsulfinylamino, 1-Methylpropylsulfinylamino, 2-Methylpropylsulfinylamino und 1,1-Dimethylethylsulfinylamino, insbesondere Me-

15 thylsulfinylamino;

C₁-C₄-Alkylsulfonylamino wie Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n-Propylsulfonylamino, 1-Methylethylsulfonylamino, n-Butylsulfonylamino, 1-Methylpropylsulfonylamino, 2-Methylpropylsul-

20 fonylamino und 1,1-Dimethylethylsulfonylamino, insbesondere Methylsulfonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-methyl-amino;

30

N-C₁-C₄-Alkylsulfinyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfinyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfinyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfinyl-N-ethyl-amino;

35

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-methyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-methyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-methyl-amino;

45

17

N-C₁-C₄-Alkylsulfonyl-N-ethyl-amino wie N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-Ethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Propylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-n-Butylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-1-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino, N-2-Methylpropylsulfonyl-N-ethyl-amino und N-1,1-Dimethylethylsulfonyl-N-ethyl-amino, insbesondere N-Methylsulfonyl-N-ethyl-amino;

C₁-C₄-Halogenalkylthio wie Chlormethylthio, Dichlormethylthio, Trichlormethylthio, Fluormethylthio, Difluormethylthio, Trifluormethylthio, Chlorfluormethylthio, Chlordifluormethylthio, 1-Fluorethylthio, 2-Fluorethylthio, 2,2-Difluorethylthio, 2,2,2-Trifluorethylthio, 2-Chlor-2,2-difluorethylthio, 2,2-Dichlor-2 fluorethylthio, 2,2,2-Trichlorethylthio und Pentafluorethylthio, insbesondere Trifluormethylthio.

15

Die vorstehend definierte Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸ steht beispielsweise für

C₁-C₄-Alkylcarbonyl wie Methylcarbonyl, Ethylcarbonyl, n-Propylcarbonyl, 1-Methylethylcarbonyl, n-Butylcarbonyl, 1-Methylpropylcarbonyl, 2-Methylpropylcarbonyl und 1,1-Dimethylethylcarbonyl, insbesondere Methylcarbonyl;

C₁-C₄-Alkoxy carbonyl wie Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n-Propoxy carbonyl, 1-Methylethoxy carbonyl, n-Butoxy carbonyl, 1-Methylpropoxy carbonyl, 2-Methylpropoxy carbonyl und 1,1-Dimethylethoxy carbonyl, insbesondere Methoxycarbonyl;

N-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie N-Methylcarbamoyl, N-Ethylcarbamoyl, N-n-Propylcarbamoyl, N-1-Methylethylcarbamoyl, N-n-Butylcarbamoyl, N-1-Methylpropylcarbamoyl, N-2-Methylpropylcarbamoyl und N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, insbesondere N-Methylcarbamoyl;

Di-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl wie Dimethylcarbamoyl, Diethylcarbamoyl, Dipropylcarbamoyl, Dibutylcarbamoyl, N-Methyl-N-ethylcarbamoyl, N-Methyl-N-propylcarbamoyl, N-Methyl-N-1-methylethylcarbamoyl, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylcarbamoyl, Di-1-Methylethylcarbamoyl, N-Ethyl-N-1-Methylethylcarbamoyl und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylcarbamoyl; insbesondere Dimethylcarbamoyl;

40

C₁-C₄-Alkylcarbonyloxy wie Methylcarbonyloxy, Ethylcarbonyloxy, n-Propylcarbonyloxy, 1-Methylethylcarbonyloxy, n-Butylcarbonyloxy, 1-Methylpropylcarbonyloxy, 2-Methylpropylcarbonyloxy und 1,1-Dimethylethylcarbonyloxy, insbesondere Methylcarbonyloxy;

C₁-C₄-Alkylcarbonylamino wie Methylcarbonylamino, Ethylcarbonylamino, n-Propylcarbonylamino, 1-Methylethylcarbonylamino, n-Butylcarbonylamino, 1-Methylpropylcarbonylamino, 2-Methylpro-

pylcarbonylamino und 1,1-Dimethylethylcarbonylamino, insbesondere Methylcarbonylamino;

N-C₁-C₄-Alkylcarbonyl-N-methyl-amino wie N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino, N-Ethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Propylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylethylcarbonyl-N-methyl-amino, N-n-Butylcarbonyl-N-methyl-amino, N-1-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino, N-2-Methylpropylcarbonyl-N-methyl-amino und N-1,1-Dimethylethylcarbonyl-N-methyl-amino, insbesondere N-Methylcarbonyl-N-methyl-amino.

Z steht beispielsweise für:

5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, beispielsweise fünfring Heteroaromaten wie 2-Furyl, 3-Furyl, 2-Thienyl, 3-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 4-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isothiazolyl, 4-Isothiazolyl, 5-Isothiazolyl, 3-Pyrazolyl, 4-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl, 1,2,3-Oxadiazol-4-yl, 1,2,3-Oxadiazol-5-yl, 1,2,5-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Thiadiazol-5-yl, 1,3,4-Thiadiazol-2-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4-yl, 1,2,3-Thiadiazol-5-yl, 1,2,5-Thiadiazol-3-yl, 1,2,4-Triazol-3-yl, 1,3,4-Triazol-2-yl, 1,2,3-Triazol-4-yl, 1,2,3-Triazol-5-yl, 1,2,4-Triazol-5-yl, Tetrazol-5-yl, insbesondere 2-Thiazolyl und 3-Isoxazolyl;

sechsring Heteroaromaten wie 2-Pyridinyl, 3-Pyridinyl, 4-Pyridinyl, 3-Pyridazinyl, 4-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-6-yl, 1,2,4,5-Tetrazin-3-yl;

5- bis 6-gliedrige, gesättigte oder teilweise ungesättigte Heterocyclen, enthaltend ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein oder zwei Sauerstoff- oder Schwefelatom wie 2-Tetrahydrofuranlyl, 3-Tetrahydrofuranlyl, 2-Tetrahydrothienyl, 3-Tetrahydrothienyl, Tetrahydrothiopyran-2-yl, Tetrahydrothiopyran-3-yl, Tetrahydrothiopyran-4-yl, 1,3-Dithiolan-2-yl, 1,3-Dithiolan-4-yl, 1,3-Dithian-2-yl, 1,3-Dithian-4-yl, 5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl, 1,3-Oxathiolan-2-yl, 1,3-Oxathian-2-yl, 1-Pyrrolidinyl, 2-Pyrrolidinyl, 3-Pyrrolidinyl, 3-Isoxazolidinyl, 4-Isoxazolidinyl, 5-Isoxazolidinyl, 3-Isothiazolidinyl, 4-Iso-

19

thiazolidinyl, 5-Isythiazolidinyl, 3-Pyrazolidinyl, 4-Pyrazolidinyl, 5-Pyrazolidinyl, 2-Oxazolidinyl, 4-Oxazolidinyl, 5-Oxazolidinyl, 2-Thiazolidinyl, 4-Thiazolidinyl, 5-Thiazolidinyl, 2-Imidazolidinyl, 4-Imidazolidinyl, 1,2,4-Oxadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Oxadiazolidin-5-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-3-yl, 1,2,4-Thiadiazolidin-5-yl, 1,3,4-Oxadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Thiadiazolidin-2-yl, 1,3,4-Triazolidin-2-yl, 2,3-Dihydrofur-2-yl, 2,3-Dihydrofur-3-yl, 2,4-Dihydrofur-2-yl, 2,4-Dihydrofur-3-yl, 2,3-Dihydrothien-2-yl, 2,3-Dihydrothien-3-yl, 2,4-Dihydrothien-2-yl, 2,4-Dihydrothien-3-yl, 2,3-Pyrrolin-2-yl, 2,3-Pyrrolin-3-yl, 2,4-Pyrrolin-2-yl, 2,4-Pyrrolin-3-yl, 2,3-Isloxazolin-3-yl, 3,4-Isloxazolin-3-yl, 4,5-Isloxazolin-3-yl, 2,3-Isloxazolin-4-yl, 3,4-Isloxazolin-4-yl, 4,5-Isloxazolin-4-yl, 2,3-Isloxazolin-5-yl, 3,4-Isloxazolin-5-yl, 4,5-Isloxazolin-5-yl, 2,3-Isythiazolin-3-yl, 3,4-Isythiazolin-3-yl, 4,5-Isythiazolin-3-yl, 2,3-Isythiazolin-4-yl, 3,4-Isythiazolin-4-yl, 4,5-Isythiazolin-4-yl, 2,3-Isythiazolin-5-yl, 3,4-Isythiazolin-5-yl, 4,5-Isythiazolin-5-yl, 2,3-Dihydropyrazol-1-yl, 2,3-Dihydropyrazol-2-yl, 2,3-Dihydropyrazol-3-yl, 2,3-Dihydropyrazol-4-yl, 2,3-Dihydropyrazol-5-yl, 3,4-Dihydropyrazol-1-yl, 3,4-Dihydropyrazol-3-yl, 3,4-Dihydropyrazol-4-yl, 3,4-Dihydropyrazol-5-yl, 4,5-Dihydropyrazol-1-yl, 4,5-Dihydropyrazol-3-yl, 4,5-Dihydropyrazol-4-yl, 4,5-Dihydropyrazol-5-yl, 2,3-Dihydrooxazol-2-yl, 2,3-Dihydrooxazol-3-yl, 2,3-Dihydrooxazol-4-yl, 2,3-Dihydrooxazol-5-yl, 4,5-Dihydrooxazol-2-yl, 4,5-Dihydrooxazol-4-yl, 4,5-Dihydrooxazol-5-yl, 1,3-Dioxolan-2-yl, 1,3-Dioxolan-4-yl, 1,3-Dioxan-5-yl, 1,4-Dioxan-2-yl, 2-Piperidinyl, 3-Piperidinyl, 4-Piperidinyl, 3-Tetrahydropyridazinyl, 4-Tetrahydropyridazinyl, 2-Tetrahydropyrimidinyl, 4-Tetrahydropyrimidinyl, 5-Tetrahydropyrimidinyl, 2-Tetrahydropyrazinyl, 1,3,5-Tetrahydro-triazin-2-yl und 1,2,4-Tetrahydrotriazin-3-yl, insbesondere 2-Tetrahydrofuranyl, 1,3-Dioxolan-2-yl und 1,3-Dioxan-2-yl,

35 der gegebenenfalls durch

Halogen wie vorstehend genannt, insbesondere Fluor oder Chlor,

Cyano, Nitro,

40

eine Gruppe -COR⁸, beispielsweise Alkylcarbonyl wie vorstehend genannt, Alkoxycarbonyl wie vorstehend genannt, N-Alkylcarbamoyl wie vorstehend genannt, Dialkylcarbamoyl wie vorstehend genannt;

45 C₁-C₄-Alkyl wie vorstehend genannt,

20

C₁-C₄-Halogenalkyl wie beispielsweise Chlormethyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, 1-Fluorethyl, 2-Fluorethyl, 2,2-Difluorethyl, 1,1,2,2-Tetrafluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 2-Chlor-1,1,2-tri-
5 fluorethyl und Pentafluorethyl, Decafluorbutyl, 1,1-Bis-trifluormethyl-2,2,2-trifluorethyl, bevorzugt Difluormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl und Chlordifluormethyl;

C₃-C₈-Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl,
10 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, insbesondere Cyclopropyl und Cyclohexyl;

C₁-C₄-Alkoxy wie vorstehend genannt,

15 C₁-C₄-Halogenalkoxy wie beispielsweise Chlormethoxy, Dichlormethoxy, Trichlormethoxy, Fluormethoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Chlordifluormethoxy, Dichlorfluormethoxy, 1-Fluormethoxy, 2-Fluorethoxy, 2,2-Difluorethoxy, 1,1,2,2-Tetrafluorethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, 2-Chlor-1,1,2-trifluorethoxy und Penta-
20 fluorethoxy, insbesondere C₁-C₃-Halogenalkoxy wie 2,2,2-Trifluorethoxy und 2-Chlor-2,2-difluorethoxy;

C₁-C₄-Alkylthio wie vorstehend genannt,

25 C₁-C₄-Halogenalkylthio wie vorstehend genannt,

Di-C₁-C₄-Alkylamino wie beispielsweise Dimethylamino, Diethylamino, Dipropylamino, Dibutylamino, N-Methyl-N-ethylamino, N-Methyl-N-propylamino, N-Methyl-N-1-methylethylamino, N-Methyl-N-1,1-Dimethylethylamino, Di-1-Methylethylamino, N-Ethyl-N-1-methylethylamino und N-Ethyl-N-1,1-dimethylethylamino;
30

gegebenenfalls substituiertes Phenyl

35 oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann, substituiert ist, beispielsweise Thiazolin-4,5-dion-2-yl, 3-Oxo-3H-1,2,4-dithiazolyl oder 2-Oxo-2H-1,3,4-dithiazolyl.

40 Benzokondensierte 5- oder 6-Ring-Heteroaromaten sind beispielsweise Benzofuranyl, Benzothienyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Benzisoxazolyl, Benzthiazolyl, Benzisothiazolyl, Benzpyrazolyl, Indazolyl, 1,2,3-Benzothiadiazolyl, 2,1,3-Benzothiadiazolyl, Benzotriazolyl, Benzofuroxanyl, Chinolinyl, Isochinolinyl,
45 Cinnolinyl, Chinazolinyl, Chinoxalinyl oder Phthalazinyl. Bei-

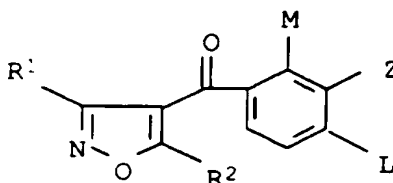
21

spiele für besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in den folgenden Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt.

Beispiele für besonders bevorzugte Verbindungen der allgemeinen Formel I sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1: Verbindungen der Struktur Ie

10



Ie

15

Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
1.9	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl
1.10	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
20 1.11	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
1.12	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
25 1.13	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
1.14	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
1.15	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
30 1.16	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
1.17	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isothiazol-5-yl
1.18	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
35 1.19	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-thiazol-2-yl
1.20	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
1.21	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
40 1.22	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
1.23	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-2-pyrrolyl
1.24	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-1,2,4-triazol-5-yl
45 1.25	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl

	Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
5	1.26	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.27	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-benzimidazol-2-yl
	1.28	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Oxazolyl
10	1.29	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Phenyl-pyrazol-5-yl
	1.30	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-3-yl
	1.31	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-5-yl
15	1.32	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-3-yl
	1.33	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Phenyl-pyrazol-3-yl
	1.34	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,4-Dimethyl-pyrazol-5-yl
20	1.35	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-4-yl
	1.36	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,5-Dimethyl-pyrazol-4-yl
	1.37	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-Methyl-pyrazol-4-yl
25	1.38	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dimethyl-pyrazol-5-yl
	1.39	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.40	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methylthio-thiazol-2-yl
30	1.41	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methoxy-1-methyl-pyrazol-5-yl
	1.42	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Cyclopropyl-isoxazol-5-yl
	1.43	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isopropyl-isoxazol-5-yl
35	1.44	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	(3-Methyl-phenyl)-thiazol-2-yl
	1.45	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-thiazol-2-yl
	1.46	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Brom-2-thienyl
40	1.47	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-2-thienyl
	1.48	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-2-thienyl
	1.49	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-thiazol-2-yl
45	1.50	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Chlor-thiazol-2-yl

	Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
5	1.51	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dimethyl-thiazol-2-yl
	1.52	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Phenyl-thiazol-2-yl
	1.53	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methoxy-thiazol-5-yl
	1.54	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-2-pyridyl
10	1.55	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2-Methoxyethyl)-2-pyridyl
	1.56	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methylthio-2-pyridyl
	1.57	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methoxy-3-pyridyl
15	1.58	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methoxy-2-pyridyl
	1.59	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Methyl-2-pyridyl
	1.60	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-Tri-fluor-ethoxy)-2-pyridyl
20	1.61	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-(2,2,2-Tri-fluor-ethoxy)-3-pyridyl
	1.62	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
	1.63	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	6-Dimethylamino-3-pyridyl
25	1.64	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Thiadiazol-5-yl
	1.65	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Ethoxycarbonyl-1-methyl-pyrazol-5-yl
	1.66	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methylthio-pyrimidin-5-yl
30	1.67	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyrimidinyl
	1.68	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methylthio-pyrimidin-4-yl
	1.69	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methylthio-1,3,4-thiadiazol-2-yl
35	1.70	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methoxy-1,3,4-thiadiazol-2-yl
	1.71	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydro-thiazol-2-yl
	1.72	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-oxazol-2-yl
40	1.73	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-oxazol-2-yl
	1.74	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methyl-oxazol-5-yl
	1.75	H	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Phenyl-oxazol-5-yl

	Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
5	1.76	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Methyl-1,3,4-oxa-diazol-5-yl
	1.77	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Phenyl-1,3,4-oxa-diazol-5-yl
	1.78	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
	1.79	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
10	1.80	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl
	1.81	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-isoxazol-3-yl
	1.82	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1-(4-Chlorophenyl)-1,2,4-triazol-2-yl
15	1.83	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Cyano-4,5-di-hydro-isoxazol-3-yl
	1.84	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5,6-Dihydro-4H-1,3-thiazin-2-yl
	1.85	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dithiolan-2-yl
20	1.86	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dioxolan-2-yl
	1.87	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dithian-2-yl
	1.88	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Dioxan-2-yl
25	1.89	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,3-Oxathiolan-2-yl
	1.90	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Triazol-1-yl
	1.91	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-1,2,4-thiadiazol-5-yl
30	1.92	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	1,2,4-Thiadiazol-5-yl
	1.93	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	Thiazolin-4,5-dion-2-yl
	1.94	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Oxo-3-H-1,2,4-di-thiazol-5-yl
35	1.95	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Oxo-2-H-1,3,4-dithiazol-5-yl
	1.96	COOMe	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
	1.97	COOMe	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
40	1.98	COOMe	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
	1.99	COOMe	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.100	COOMe	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl

25

	Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
5	1.101	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
	1.102	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.103	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.104	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
10	1.105	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.106	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
	1.107	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
15	1.108	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.109	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.110	COOMe	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
20	1.111	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
	1.112	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
	1.113	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
25	1.114	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.115	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.116	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
30	1.117	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.118	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.119	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
35	1.120	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.121	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
	1.122	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
40	1.123	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.124	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.125	Me	Cyclo-propyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl

	Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
5	1.126	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl
	1.127	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Furyl
	1.128	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl
10	1.129	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.130	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Thiazolyl
	1.131	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Thiazolyl
15	1.132	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl
	1.133	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazolyl
	1.134	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Pyridyl
20	1.135	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Pyridyl
	1.136	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Pyridyl
	1.137	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Benzthiazolyl
25	1.138	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Chinolinyl
	1.139	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	4-Methyl-oxazol-2-yl
	1.140	H	tert.-Bu- tyl	SO ₂ CH ₃	Cl	5-Pyrimidinyl
30	1.141	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	3-Thienyl
	1.142	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	2-Furyl
	1.143	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	3-Furyl
35	1.144	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	3-Methyl-isoxazol-5-yl
	1.145	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	5-Thiazolyl
	1.146	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	4-Thiazolyl
40	1.147	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	2-Thiazolyl
	1.148	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	3-Isoxazolyl
	1.149	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	2-Pyridyl
45	1.150	H	Cyclo- propyl	SO ₂ CH ₃	Me	3-Pyridyl

27

Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z
1.151	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Me	4-Pyridyl
1.152	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Me	2-Benzthiazolyl
1.153	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Me	2-Chinolinyl
1.154	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Me	4-Methyl-oxazol-2-yl
1.155	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Me	5-Pyrimidinyl

Die Verbindungen I und deren landwirtschaftlich brauchbaren Salze eignen sich - sowohl als Isomerengemische als auch in Form der reinen Isomeren - als Herbizide. Die I enthaltenden herbiziden Mittel bekämpfen Pflanzenwuchs auf Nichtkulturflächen sehr gut, besonders bei hohen Aufwandmengen. In Kulturen wie Weizen, Reis, Mais, Soja und Baumwolle wirken sie gegen Unkräuter und Schadgräser, ohne die Kulturpflanzen nennenswert zu schädigen. Dieser Effekt tritt vor allem bei niedrigen Aufwandmengen auf.

Unter Berücksichtigung der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die Verbindungen I bzw. sie enthaltende Mittel noch in einer weiteren Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschter Pflanzen eingesetzt werden. In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Allium cepa, Ananas comosus, Arachis hypogaea, Asparagus officinalis, Beta vulgaris spp. altissima, Beta vulgaris SPP. rapa, Brassica napus var. napus, Brassica napus var. napobrassica, Brassica rapa var. silvestris, Camellia sinensis, Carthamus tinctorius, Carya illinoensis, Citrus limon, Citrus sinensis, Coffea arabica (Coffea canephora, Coffea liberica), Cucumis sativus, Cynodon dactylon, Daucus carota, Elaeis guineensis, Fragaria vesca, Glycine max, Gossypium hirsutum, (Gossypium arboreum, Gossypium herbaceum, Gossypium vitifolium), Helianthus annuus, Hevea brasiliensis, Hordeum vulgare, Humulus lupulus, Ipomoea batatas, Juglans regia, Lens culinaris, Linum usitatissimum, Lycopersicon lycopersicum, Malus spp., Manihot esculenta, Medicago sativa, Musa spp., Nicotiana tabacum (N. rustica), Olea europaea, Oryza sativa, phaseolus lunatus, phaseolus vulgaris, picea abies, Pinus spp., Pisum sativum, Prunus avium, Prunus persica, Pyrus communis, Ribes sylvestre, Ricinus communis, Saccharum officinarum, Secale cereale, Solanum tuberosum, Sorghum bicolor (s. vulgare), Theobroma cacao, Trifolium pratense, Triticum aestivum, Triticum durum, Vicia faba, Vitis vinifera, Zea mays.

Darüber hinaus können die Verbindungen 1 auch in Kulturen, die durch Züchtung einschließlich gentechnischer Methoden gegen die Wirkung von Herbiziden tolerant sind, verwandt werden.

- Die Applikation der herbiziden Mittel bzw. der Wirkstoffe kann im
- 5 Vorauf lauf- oder im Nachauflaufverfahren erfolgen. Sind die Wirkstoffe für gewisse Kulturpflanzen weniger verträglich, so können Ausbringungstechniken angewandt werden, bei welchen die herbiziden Mittel mit Hilfe der Spritzgeräte so gespritzt werden, daß die Blätter der empfindlichen Kulturpflanzen nach Möglichkeit
- 10 nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die Blätter darunter wachsender unerwünschter Pflanzen oder die unbedeckte Bodenfläche gelangen (post-directed, lay-by).

- Die Verbindungen I bzw. die sie enthaltenden herbiziden Mittel
- 15 können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren wäßrigen Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gie-
- 20 ßen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gewährleisten. Als inerte Zusatzstoffe kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlen-
- 25 teeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, alkylierte Benzole oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon oder stark
- 30 polare Lösungsmittel, wie N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

- Wäßrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Suspensionen, Pasten, netzbaren Pulvern oder wasserdispergierbaren
- 35 Granulaten durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substrate als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz,
- 40 Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

- Als oberflächenaktive Stoffe (Adjuvantien) kommen die Alkali-,
- 45 Erdalkali-, Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin und Dibutylphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Lauryl-

29

ether- und Fettalkoholsulfaten- sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta und Octadecanolen sowie von Fettalkoholglykoether, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und seiner Derivate mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins
5 bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenyl-, Tributylphenylpolyglykoether, Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether
10 oder Polyoxypropylenalkylether, Laurylalkoholpolyglykoetheracetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder ge-
15 meinsames vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z. B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden
20 wie Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat,
25 Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Konzentrationen der Wirkstoffe I in den anwendungsfertigen
30 Zubereitungen können in weiten Bereichen variiert werden. Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,001 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 95 Gew.-%, Wirkstoff. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90 % bis 100 %, vorzugsweise 95 % bis 100 % (nach NMR-Spektrum) eingesetzt.

35 Die erfindungsgemäßen Verbindungen I können beispielsweise wie folgt formuliert werden:

I
40 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen alkyliertem Benzol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes
45 von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Ausgießen und feines Verteilen der Lösung in 100 000

30

Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.

- II
5 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 1.8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Isooctylphenyl und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in
10 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- III
15 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.8 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl besteht. Durch Eingießen und feines Verteilen der Lösung in
20 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wäßrige Dispersion, die 0,02 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- IV
25 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.8 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalinsulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfit-Ablauge und
30 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- V
35 3 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.8 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gew. % des Wirkstoffs enthält.
- VI
40 20 Gewichtsteile des Wirkstoffs Nr. 1.8 werden mit 2 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gewichtsteilen Fettalkohol-polyglykolether, 2 Gewichtsteilen Natrium Salz eines Phenol-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates und 68 Gewichtsteilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.
45

- VII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.8 wird in einer Mischung gelöst, die aus 70 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 20 Gewichtsteilen ethoxyliertem Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen ethoxyliertem Rizinusöl besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 5
- VIII 1 Gewichtsteil der Verbindung Nr. 1.8 wird in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Cyclohexanon und 20 Gewichtsteilen Emulphor EL besteht. Man erhält ein stabiles Emulsionskonzentrat.
- 10

Zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und zur Erzielung synergistischer Effekte können die Isoxazolyl-Benzoylderivate I mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffgruppen gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungspartner Diazine, 4H-3,1-Benzoxazinderivate, Benzothiadiazinone, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Thiolcarbamate, Halogencarbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenylether, Triazinone, Uracile, Benzofuranderivate, Cyclohexan-1,3-dionderivate, die in 2-Stellung z.B. eine Carboxy- oder Carbimino-Gruppe tragen, Chinolincarbonsäure derivate, Imidazolinone, Sulfonamide, Sulfonylharnstoffe, Aryloxy-, Heteroaryloxyphenoxypropionsäuren sowie deren Salze, Ester und Amide und andere in Betracht.

Außerdem kann es von Nutzen sein, die Verbindungen I allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt, gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- und Spurenelementmängeln eingesetzt werden. Es können auch nichtphytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Die Aufwandmengen an Wirkstoff betragen je nach Bekämpfungsziel, Jahreszeit, Zielpflanzen und Wachstumsstadium 0.001 bis 3.0, vorzugsweise 0.01 bis 1.0 kg/ha aktive Substanz (a.S.).

Anwendungsbeispiele

Die herbizide Wirkung der Isoxazolyl-Benzoylderivate der Formel I ließ sich durch Gewächshausversuche zeigen:

Als Kulturgefäße dienten Plastikblumentöpfe mit lehmigem Sand mit etwa 3,0 % Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen wurden nach Arten getrennt eingesät.

Bei Voraufarbeitungsbehandlung wurden die in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffe direkt nach Einsaat mittels fein verteiler Düsen aufgebracht. Die Gefäße wurden leicht beregnet, um Keimung und Wachstum zu fördern, und anschließend mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkt ein gleichmäßiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Wirkstoffe beeinträchtigt wurde.

- 10 Zum Zweck der Nachaufarbeitungsbehandlung werden die Testpflanzen je nach Wuchsform erst bis zu einer Wuchshöhe von 3 bis 15 cm angezogen und erst dann mit den in Wasser suspendierten oder emulgierten Wirkstoffen behandelt. Die Testpflanzen werden dafür entweder direkt gesät und in den gleichen Gefäßen aufgezogen oder
15 sie werden erst als Keimpflanzen getrennt angezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefäße verpflanzt.

- Die Pflanzen wurden artenspezifisch bei Temperaturen von 10 - 25 C bzw. 20 - 35 C gehalten. Die Versuchsperiode erstreckte sich
20 über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet.

- Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet
25 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Teile und 0 keine Schädigung oder normaler Wachstumsverlauf.

Herstellungsbeispiele

30

A) Herstellung der Ausgangsstoffe

1. 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

- 35 a. Zu einer Suspension von 286 g (2.14 mol) Aluminiumtrichlorid in 420 ml 1,2-Dichlorethan wurde bei 15-20°C eine Lösung von 157 g (2 mol) Acetylchlorid in 420 ml
1,2-Dichlorethan getropft. Anschließend wurde eine Lösung von 346 g (2 mol) 2-Chlor-6-methylthio-toluol in 1 l
40 1,2-Dichlorethan zugetropft. Nach 12 Stunden Nachrühren wurde das Reaktionsgemisch in eine Mischung aus 3 l Eis und 1 l konz. HCl gegossen. Es wurde mit Methylenchlorid extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Der Rückstand
45 wurde im Vakuum destilliert.

33

Man erhielt 256 g (60 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon,
Fp.: 46°C

- 5 b. 163 g (0.76 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylthio-acetophenon wurden in 1,5l Eisessig gelöst, mit 18,6 g Natriumwolframat versetzt und unter Kühlung 173,3 g 30 %ige Wasserstoffperoxidlösung zugetropft. Es wurde 2 Tage nachgerührt und anschließend mit Wasser verdünnt. Der ausgefallene Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet.
- 10

Man erhielt 164 g (88% d. Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon, Fp.: 110-111°C

- 15 c. 82 g (0.33 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-acetophenon wurden in 700 ml Dioxan gelöst und bei Raumtemperatur mit 1 l einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 80°C nachgerührt. Nach dem Abkühlen bildeten sich zwei Phasen, von denen die untere mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert wurde. Der ausgefallene Feststoff wurde mit Wasser nachgewaschen und getrocknet.
- 20

- 25 Man erhielt 60 g (73 % d.Th) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure, Fp.: 230-231°C.

- d. 100 g (0.4 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäure wurden in 1 l Methanol gelöst und bei Rückflußtemperatur 5 Stunden mit HCl begast. Anschließend wird eingeeengt.
- 30

Man erhielt 88.5 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 107-108°C

- 35 e. 82 g (0.31 mol) 2-Chlor-3-methyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester werden in 2l Tetrachlormethan gelöst und unter Belichtung portionsweise mit 56 g (0.31 mol) N-Bromsuccinimid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingeeengt und der Rückstand in 200 ml Methyl-tert.-butylether aufgenommen. Die Lösung wird mit Petrolether versetzt, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und getrocknet.
- 40

- 45 Man erhielt 74,5 g (70 % d.Th) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 74-75°C.

34

- 5 f. Eine Lösung von 41 g (0.12 mol) 3-Brommethyl-2-chlor-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester in 250 ml Acetonitril wurde mit 42,1 g (0.36 mol) N-Methylmorpholin-N-oxid versetzt. Der Ansatz wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, anschließend eingeeengt und der Rückstand in Essigester aufgenommen. Die Lösung wurde mit Wasser extrahiert, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.
- 10 Man erhielt 31,2 g (94 % d.Th.) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 98-105°C
2. 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäure-methylester
- 15 a. 101 g (0.41 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäure werden in 1,3l Methanol gelöst und unter Rückfluß 4 Stunden mit HCl begast. Die Lösung wurde eingeeengt, der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen und mit
- 20 K₂CO₃-Lösung extrahiert. Die wäßrige Phase wurde mit verdünnter Salzsäure auf pH 7 eingestellt und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde auf pH 1 angesäuert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert.
- 25 Man erhielt 76,2 g (71 % d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester.
- b. Eine Lösung aus 76 g (0,29 mol) 2-Chlor-3-hydroxy-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester und 68 g Pyridin in
- 30 700 ml Dichlormethan wurde bei -20°C mit 89 g (0.32 mol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid versetzt. Die Lösung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, mit Dichlormethan verdünnt und mit Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulphat getrocknet und
- 35 eingeeengt.
- Man erhielt 94 g (82 % d.Th) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäure-methylester, Fp.: 69°C.
- 40

35

B) Herstellung der Zwischenprodukte

1. 3-(3-Isopropylisoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

5

- a. 30 g (102 mmol) 3-Brom-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, 90 mg Palladiumdichlorid und 240 mg Triphenylphosphin in 200 ml Diethylamin und 60 ml Dimethylformamid werden mit 10 g (102 mmol) (Trimethylsilyl)-acetylen und 180 mg Kupfer-I-jodid versetzt und 4,5 Stunden bei 40°C gerührt. Anschließend wurde noch 12 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol als Laufmittel chromatographiert.

10

15

Man erhielt 17,3g (55% d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoesäuremethylester als Öl.

- b. 25 g 4-Methylsulfonyl-3-(trimethylsilyl)ethinyl-benzoesäuremethylester werden mit 100 ml Methanol und 0,9 g Kaliumkarbonat 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde vom Feststoff abgesaugt, eingengt und mit Essigester/Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

20

25

Man erhielt 15 g (79 % d.Th.) 4-Methylsulfonyl-3-ethinyl-benzoesäure-methylester, Fp.: 95-98°C.

- c. 13,5 g (57 mmol) 4-Methylsulfonyl-3-ethinyl-benzoesäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst, mit 5,2g (60 mmol) Isobutyraldehydoxim versetzt und 41 g einer 12,5 %igen Natriumhypochloritlösung zugetropft. Anschließend wurde 24 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Der Reaktionsansatz wurde anschließend mit Dichlormethan/Wasser extrahiert, die organische Phase eingengt und der Rückstand über Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert.

30

35

Man erhielt 8,8 g (48 % d.Th) 3-(3-Isopropylisoxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 102-104°C.

40

45

36

2. 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

- 5 a. 15 g (54 mmol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester (Beisp. A.1.) und 4,2 g (60 mmol) Hydroxylaminhydrochlorid werden mit 300 ml Methanol gerührt und eine Lösung von 3,18 g (30 mmol) Natriumcarbonat in 80 ml Wasser zugetropft. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Methanol abdestilliert und der Ansatz mit Ether/Wasser extrahiert. Die Etherphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.
- 10

15 Man erhält 14,4 g (91% d.Th.) 2-Chlor-3-hydroxyiminomethyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 126-128 °C.

- 20 b. 5,3 g (18 mmol) 2-Chlor-3-hydroxyiminomethyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester werden in 50 ml Dichlormethan gelöst und bei 0-5°C 30 Minuten lang Acetylen eingeleitet. Anschließend wird mit einer Spatelspitze Natriumacetat versetzt und 15ml einer 10%igen Natriumhypochlorit-Lösung bei 10°C unter weiterer Acetylen-Einleitung zutropft. Nach beendeter Zugabe wird für weitere
- 25 15 Minuten Acetylen bei 10°C eingeleitet und anschließend 12 Stunden nachgerührt. Danach werden die Phasen getrennt, die organische Phase mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

30 Man erhält 4,8 g (84 % d.Th.) 2-Chlor-3-(isoxazol-3-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 145-147°C.

35 3. 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

- 40 33 g (88 mmol) 2-(Tributylstannyl)-thiazol, 17,5 g (44 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-3-(trifluormethylsulfonyl)oxy-benzoesäuremethylester (Beisp. A.2.) , 5,8 g Lithiumchlorid, 1g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium-(0), eine Spatelspitze 2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol und 200 ml 1,4-Dioxan werden in einem Autoklaven 3 Stunden bei 140 °C unter Eigendruck gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung über eine Kieselgelschicht abfiltriert, mit Methyl-tert.-butyl-
- 45 ether nachgewaschen und eingeengt. Der Rückstand wird über

Kieselgel mit Toluol/Essigester als Laufmittel chromatographiert.

5 Man erhält 9,1 g (62,6% d.Th.) 2-Chlor-3-(thiazol-2-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester, Fp.: 135-138 °C.

4. 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester

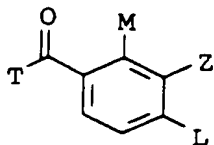
10 25 g (0,09 mol) 2-Chlor-3-formyl-4-methylsulfonyl-benzoesäuremethylester (Beisp. A.1.), 17,6 g (0,09 mol) Tosylmethylenisocyanid und 6,2 g (0,045 mol) fein gepulvertes Kaliumcarbonat werden mit 450 ml Methanol 5 Stunden bei Rückflußtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Essigester aufgenommen und mit Wasser extrahiert. Die Essigesterphase wird mit Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

20 Man erhält 24,7 g (87 % d.Th.) 2-Chlor-3-(oxazol-5-yl)-4-methylsulfonylbenzoesäuremethylester, ¹H-NMR (CDCl₃)
 δ: 8,24 (d,1H), 8,15 (s,1H), 8,01 (d,1H), 7,40 (s,1H),
 4,0 (s,3H), 2,96 (s,3H)

25 In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Zwischenprodukte erhalten:

Tabelle 2

30



IIIa

35

Nr.	T	L	M	Z	Phys. Daten FP [°C] bzw. ¹ H-NMR
2.1	Methoxy	-SO ₂ Me	Cl	3-Furyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ: 8,24 (d,1H), 7,82 (d,1H), 7,64 (m,2H), 6,55 (s,1H) 3,99 (s,3H), 2,80 (s,3H)
2.2	Methoxy	-SO ₂ Me	H	2-Thiazolyl	95 - 98
2.3	Ethoxy	-SO ₂ Et	Cl	2-Thiazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ: 8,18 (d,1H), 7,97 (m,2H), 7,71 (d,1H), 4,47 (q,2H), 3,36 (q,2H), 1,42 (t,3H), 1,24 (t,3H)
2.4	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazolyl	288-290

40

45

Nr.	T	L	M	Z	Phys. Daten FP [°C] bzw. ¹ H-NMR	
5	2.5	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thienyl	177-180
	2.6	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Thienyl	175-178
	2.7	OH	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Furyl	167-171
	2.8	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Thienyl	91-95
	2.9	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-Furyl	219-223
10	2.10	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	CH ₃	2-Furyl	103-106
	2.11	OH	-SO ₂ CH ₃	H	2-Thienyl	222-224
	2.12	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isioxazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) :
15						8,62 (1H); 8,18 (1H); 8,00 (1H); 6,58 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H)
	2.13	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Phenyl-oxazol-2-yl	115-118
	2.14	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Oxazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,76 (1H); 8,22 (1H); 8,10 (1H); 7,63 (1H); 4,04 (3H); 3,08 (3H)
20	2.15	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Cyclo-propyl-isoxazolyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,20 (1H); 7,95 (1H); 6,12 (1H); 3,98 (3H); 3,22 (3H); 2,15 (1H); 1,03-1,09 (4H)
	2.16	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydro-isoxazol-3-yl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,12 (1H); 7,98 (1H); 4,60 (2H); 3,98 (3H); 3,42 (2H); 3,25 (3H)
25	2.17	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-1,2,4-oxadiazol-3-yl	102-105
	2.18	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	4,5-Dihydro-oxazol-2-yl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,08 (1H); 7,98 (1H); 4,57 (2H); 4,12 (2H); 3,98 (3H); 3,29 (3H)
30	2.19	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Furyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,29 (1H); 8,02 (1H); 7,67 (2H); 6,59 (1H); 2,83 (3H)
	2.20	Methoxy	-SO ₂ CH ₃	Cl	3-Thienyl	¹ H-NMR (CDCl ₃) : 8,23 (1H); 7,84 (1H); 7,49 (2H); 7,13 (1H); 3,98 (3H); 2,62 (3H)
35	2.21	OH	-SO ₂ CH ₃	H	3-Furyl	200-202
	2.22	OH	-SO ₂ CH ₃	Cl	5-Methyl-4-phenyl-thiazol-2-yl	200-204
40						
45						

C) Herstellung der Endprodukte

1.

- 5 a. 8 g (25 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoesäuremethylester werden in 50 ml Methanol gelöst und mit 1,5 g (37 mmol) NaOH versetzt. Die Lösung wird 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch eingeeengt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Nach längerem Rühren bilden sich hellgelbe Kristalle. Der Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

10 Man erhält 6,6 g (86% d.Th.) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoesäure, Fp.: 288-290 °C.

- 15 b. 6 g (19 mmol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoesäure werden in 60 ml Toluol gelöst, mit einem Tropfen Dimethylformamid versetzt und 3,2 g (27 mmol) Thionylchlorid zugegeben. Nach 4 Stunden Refluxieren wird das Reaktionsgemisch eingeeengt.

20 Man erhält 6,3 g (99 % d.Th.) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoesäurechlorid, Fp.: 97-98°C.

- 25 c. Zu einer Suspension von 2,55 g (0,023 Mol) Calciumchlorid (gepulvert) in 150 ml Aceton werden nacheinander 4,2g (0,023 Mol) 3-Oxo-3-cyclopropyl-propionsäure-tert.butylester und 4,65g (0,046 Mol) Triethylamin zugegeben. Nach einer Stunde rühren bei Raumtemperatur werden 7,65g (0,023 Mol) 2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoesäurechlorid in 75 ml Aceton zugetropft. Es wird 3 Std. bei 45 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Essigester gelöst und mit 1n Salzsäure behandelt. Die Essigesterphase wird über Kieselgel filtriert und eingeeengt. Der kristalline Rückstand wird in 200 ml Toluol gelöst, mit 0,7g p-Toluolsulfonsäure versetzt und 3 Std am Rückfluß gekocht. Es wird abgekühlt, über Kieselgel filtriert und eingeeengt.

35 Man erhält 5,85g (67 % d.Th) 1-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-phenyl] - 3-cyclopropylpropan-1,3-dion, Fp.: 146-147°C.

40

- d. Eine Mischung von 2,4g (0,006 Mol) 1-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-phenyl]-3-cyclopropylpropan-1,3-dion, 0.96g (0,009 Mol) Acetanhydrid und 20 ml Triethylorthoformiat werden 3 Std bei 110°C gerührt und anschließend eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Toluol/Essigester als Eluent gereinigt.

5

10

Man erhält 2,4g (93 % d.Th.) 1-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-phenyl]-3-cyclopropyl-2-hydroxymethylenpropan-1,3-dion, Fp.: 176°C.

15

20

- e. 2,4 g (0,006 Mol) 1-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-phenyl]-3-cyclopropyl-2-hydroxymethylenpropan-1,3-dion werden mit 0,52g (0,007 Mol) Hydroxylamin Hydrochlorid in 60 ml Dichlormethan vorgelegt und bei Raumtemperatur eine Lösung von 4g Natriumcarbonat in 50 ml Wasser zugetropft. Die Mischung wird 15 Std bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden die Phasen getrennt und die organische Phase eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch mit Toluol/Essigester als Eluent gereinigt.

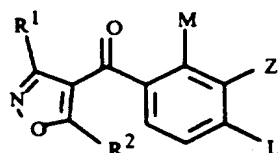
25

Man erhält 1,2g (50 % d.Th.) 4-[2-Chlor-4-methylsulfonyl-(3-thiazol-2-yl)-benzoyl]-5-cyclopropylisoxazol, Fp.: 153-155 °C.

In analoger Weise werden die in der nachfolgenden Tabelle aufgeführten Verbindungen erhalten:

30 Tabelle 3: Verbindungen der Struktur Ie

35



Ie

40

45

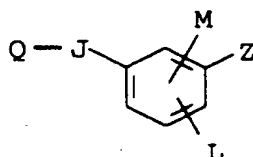
41

Nr.	R ¹	R ²	L	M	Z	FP[°C] bzw. ¹ H-NMR
3.1	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	3-Isoxazoly1	¹ H-NMR (CDCl ₃) δ: 8,63 (1H); 8,28 (1H); 8,18 (1H); 7,72 (1H); 6,63 (1H); 3,26 (3H); 2,76 (1H); 1,25-1,43 (4H)
3.2	H	Cyclopropyl	SO ₂ CH ₃	Cl	2-Thiazoly1	153-155

Patentansprüche

1. Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I

5



I

10

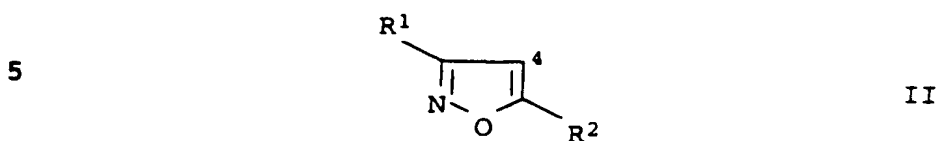
in der die Substituenten folgende Bedeutung haben:

- 15 L, M Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, wobei diese Gruppen gegebenenfalls durch ein bis fünf Halogenatome oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sein können, Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -(Y)_n-S(O)_mR⁷ oder eine Gruppe -(Y)_n-CO-R⁸
- 20 Z ein 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer, gesättigter oder ungesättigter Rest, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, eine Gruppe -CO-R⁸, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder eine Oxogruppe, die gegebenenfalls auch in der tautomeren Form als Hydroxygruppe vorliegen kann,
- 25 30 substituiert ist oder der mit einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten Phenylring, einem ankondensierten Carbocyclus oder einem ankondensierten, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Di-C₁-C₄-Alkylamino, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierten zweiten Heterocyclus ein bicyclisches System bildet.
- 35 Y O, NR⁹
- n null oder eins
- 40 m null, eins oder zwei
- R⁷ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder NR⁹R¹⁰
- R⁸ C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, oder NR⁹R¹⁰
- R⁹ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl

45

R¹⁰ C₁-C₄-Alkyl

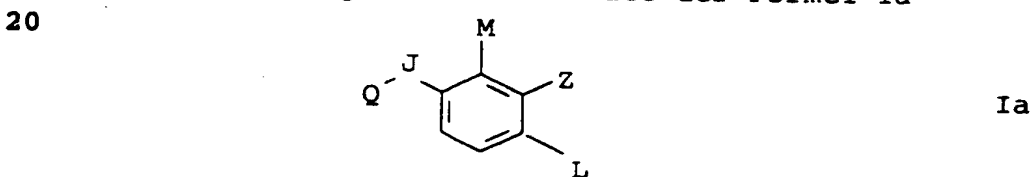
Q ein in Stellung 4 verknüpfter Isoxazolring der Formel II



in welcher

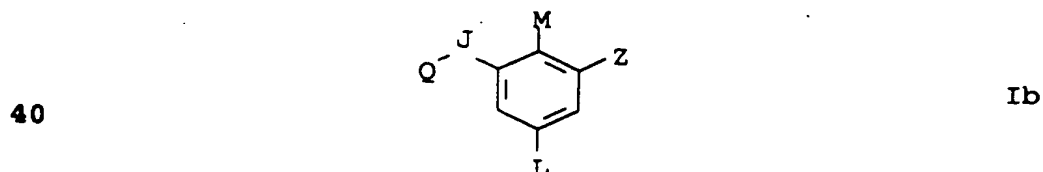
- 10 R¹ für Wasserstoff oder -CO₂R³
 R² für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl, welches gegebenenfalls durch ein oder mehrere Halogenatome oder C₁-C₄-Alkyl substituiert sein kann und
 R³ für C₁-C₄-Alkyl steht;
 J ein Carbonylrest CO oder ein Rest -CHR⁴;
 15 R⁴ eine OH-Gruppe, eine ggf. mit C₂-C₄-Acyl acylierte Hydroxylgruppe oder ein Chloratom bedeutet;
 sowie landwirtschaftlich übliche Salze der Verbindungen I.

2. Isoxazol-4-yl-benzolderivate der Formel Ia



- 25 in der L für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano und M für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano steht und Q, J und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

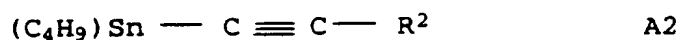
35 3. Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel Ib



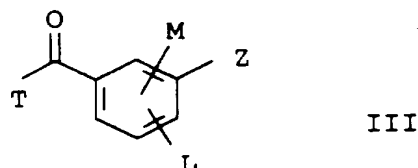
- 45 in der L und M für C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl-

sulfonyl, Halogen, Nitro oder Cyano stehen und Q, J und Z die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben.

4. Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1
 5 in der die Reste L bzw. M für Wasserstoff, Methyl, Methoxy, Methylthio, Chlor, Cyano, Methylsulfonyl, Nitro oder Trifluormethyl stehen.
5. Verfahren zur Herstellung der Isoxazol-4-yl-benzoylderivate
 10 der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Q einen Rest CO-J darstellt, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkynylstannate der Formel A2



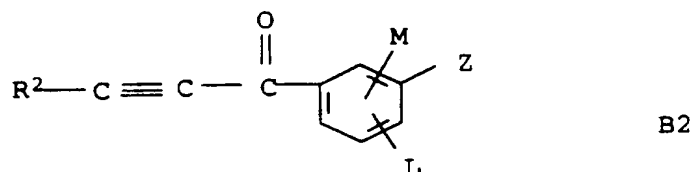
- 15 mit einem Benzoessäurederivat der Formel III



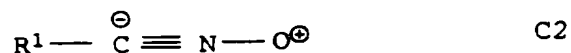
20

wobei T = Halogen bedeutet und L M und Z die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, zu Benzoylalkinen der Formel B2

25

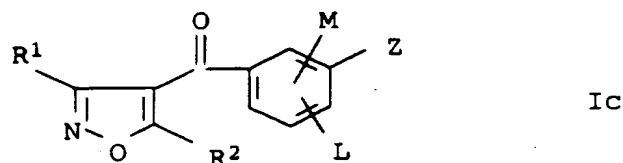


- 30 umsetzt und diese mit Nitriloxiden der Formel C2



in der R¹ für C₁-C₄-Alkyl steht, einer Cycloaddition zu den Isoxazolen der Formel Ic

35



- 40 unterwirft.

6. Herbizides Mittel, enthaltend mindestens ein Benzoylderivat der Formel I gemäß Anspruch 1 und übliche in rte Zusatzstoffe.

45

45

7. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Benzoylderivates der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pflanzen oder deren Lebensraum einwirken läßt.

5

8. Isoxazol-4-yl-benzoylderivate der Formel I gemäß Anspruch 1, in der Z ein 5- oder 6-gliedriger Heteroaromat bedeutet, enthaltend ein bis drei Heteroatome, ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, der gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, Di-C₁-C₄-Alkylamino, gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl substituiert ist oder ein gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituierter benzokondensierter 5- oder 6-Ring-Heteroaromat;

10

15

20

und L, M, J und Q die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 96/00592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C07D261/08 C07D417/10 C07D413/10 A01N43/80

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 418 175 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 20 March 1991 see abstract; claims; example 33 ---	1-8
A	EP,A,0 609 797 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 10 August 1994 cited in the application see abstract; claims see page 8, line 46 - page 9, line 17; example 1 -----	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 June 1996

Date of mailing of the international search report

14.06.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Paisdor, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
T/EP 96/00592

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0418175	20-03-91	AU-B- 635316	18-03-93
		AU-B- 6231390	14-03-91
		BG-B- 60562	28-08-95
		CA-A- 2024956	12-03-91
		CN-A- 1050188	27-03-91
		EG-A- 19315	29-02-96
		IL-A- 95587	27-11-95
		JP-A- 3118374	20-05-91
		OA-A- 9311	15-09-92
		TR-A- 25897	01-11-93

EP-A-0609797	10-08-94	AU-B- 5479894	11-08-94
		BG-A- 98435	03-01-95
		BR-A- 9400233	04-10-94
		CA-A- 2114897	04-08-94
		CN-A- 1093359	12-10-94
		CZ-A- 9400219	17-08-94
		FI-A- 940483	04-08-94
		HU-A- 66521	28-12-94
		JP-A- 6271553	27-09-94
		NZ-A- 250807	26-07-95
		PL-A- 302120	08-08-94
		SI-A- 9400058	30-09-94
		SK-A- 10894	07-12-94
		US-A- 5371063	06-12-94
		ZA-A- 9400741	29-09-94
		ZW-A- 994	03-08-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/00592

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C07D261/08 C07D417/10 C07D413/10 A01N43/80

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP,A,0 418 175 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 20.März 1991 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel 33 ---	1-8
A	EP,A,0 609 797 (RHONE POULENC AGRICULTURE) 10.August 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Seite 8, Zeile 46 - Seite 9, Zeile 17; Beispiel 1 -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4.Juni 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14.06.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Paisdor, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
/EP 96/00592

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0418175	20-03-91	AU-B- 635316	18-03-93
		AU-B- 6231390	14-03-91
		BG-B- 60562	28-08-95
		CA-A- 2024956	12-03-91
		CN-A- 1050188	27-03-91
		EG-A- 19315	29-02-96
		IL-A- 95587	27-11-95
		JP-A- 3118374	20-05-91
		OA-A- 9311	15-09-92
		TR-A- 25897	01-11-93
EP-A-0609797	10-08-94	AU-B- 5479894	11-08-94
		BG-A- 98435	03-01-95
		BR-A- 9400233	04-10-94
		CA-A- 2114897	04-08-94
		CN-A- 1093359	12-10-94
		CZ-A- 9400219	17-08-94
		FI-A- 940483	04-08-94
		HU-A- 66521	28-12-94
		JP-A- 6271553	27-09-94
		NZ-A- 250807	26-07-95
		PL-A- 302120	08-08-94
		SI-A- 9400058	30-09-94
		SK-A- 10894	07-12-94
		US-A- 5371063	06-12-94
		ZA-A- 9400741	29-09-94
		ZW-A- 994	03-08-94

This Page Blank (uspto)